

クロム、ニオブを含むマレージング鋼の研究*

荒木 透**・増井浩昭***・柴田浩司****

Study on Maraging Steels Containing Chromium and Niobium

Toru ARAKI, Hiroaki MASUI and Koji SHIBATA

Synopsis:

Fe-Ni-Cr maraging type steels with two different kinds of matrices were studied on their micro-substructures and aging behaviors.

1) A kind of dissimilarity was observed in the micro-substructures of martensites annealed at different levels of temperatures.

2) Increase of the annealing temperatures generally resulted in a retardation of the aging process and in higher peak hardness values which appeared to be associated with niobium.

3) Steels with higher chromium matrix had a tendency of retarding the aging process, which was observed in many features. Particularly when directly quenched to a subzero temperature, they showed peculiar subcell structures and some higher strength values.

4) In the case of higher nickel matrix the reverted austenite precipitated in a continuous manner by forming Widmanstätten figure, whereas in the higher chromium matrix rather massive austenite appeared preferentially nucleating on the sub-boundaries regardless of other precipitating substances.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

Fe-Ni マレージング鋼の Ni の一部を Cr で置換することは耐食性を向上する点からも、経済的利点からも意味あることと一般に考えられている。一方いくらかの析出硬化添加元素を含む Fe-Ni-Cr マルテンサイトは、Fe-Ni マルテンサイトに比べ、時効過程においてさらに複雑な挙動を示し、たとえばマトリックスのオーダーリング²⁾のような強化機構が加わっていることも考えられる。

著者らは、Fe-16%Ni-3%Cr マルテンサイトおよび Fe-8%Ni-14%Cr マルテンサイトに析出硬化添加元素として Nb, Ti, Be を添加してその時効がマトリックスの違いによつてどのように異なるかを調べ、その結果の一部をすでに報告した³⁾。今回はそれ以後に得られた 2, 3 の点について報告する。

2. 試料および実験方法

試料は Fe-16%Ni-3%Cr (一部 Fe-18%Ni-2%Cr) 系を NC 系, Fe-8%Ni-14%Cr 系を CN 系として Table 1 に示す。

析出硬化添加元素としては、Ti と Nb のいくつかの適当な成分比を選び、また Ti 1 に対し Be 0.2% を当量として計算した。

これらの試料は電解鉄、純度の高い合金元素あるいは

フェロアロイを用いて高周波真空誘導炉で溶製し、7.5 kg インゴットで均熱後、鍛造、熱間圧延、冷間圧延して各々適当なサイズの硬度測定、電気抵抗測定、電子顕微鏡観察その他の観察および測定用試料を作製した。

溶体化処理は 800°C ~ 1100°C の種々の温度で真空あるいはアルゴンガス中で行ない、空冷あるいは特別な場合には適当な焼入液中に焼入れた。

続いて、ドライアイス+アセトンにて深冷処理をして変態を完全に行なわせた。

研究は

1) 溶体化温度と焼入急冷の度合いの違いが微細下部構造と時効挙動、硬度、機械的性質にどう影響するか。

2) 成分と微細下部構造が異なるマトリックスで時効挙動がどう違うか

の 2 点に関して行なわれた。

3. 実験結果と考察

3.1 溶体化温度と焼入急冷の度合いの影響について

溶体化温度と焼入急冷の度合いの影響について結果をまとめると次のようになる。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 東京大学工学部 工博

*** 前東京大学工学部 (現八幡技研)

**** 東京大学工学部

Table 1. Composition of steels studied (%).

Sample	C	Ni	Cr	Ti	Nb	Be	Mn<0.01 Si<0.01 P<0.002 S<0.009
NC 1	0.010	16.13	3.47	—	—	—	
NC 2	0.004	17.87	2.08	0.91	—	—	
NC 3	0.004	17.64	2.01	0.45	0.48	—	
NC 4	0.010	16.31	3.07	0.27	0.72	—	
NC 5	0.010	16.00	3.42	—	0.91	—	
CN 1	0.003	8.38	13.84	—	—	—	
CN 2	0.003	8.36	13.79	0.85	—	—	
CN 3	0.004	8.23	13.75	0.51	0.50	—	
CN 4	0.010	8.13	13.95	0.21	0.75	—	
CN 5	0.010	8.73	13.91	—	1.08	—	
CN 6	0.003	8.33	13.91	0.50	—	0.10	

1) 溶体化温度をいろいろ変えて光学顕微鏡で観察すると、オーステナイト粒の大きな変化に応じてそれぞれかなり異なった様子が見られるが、同じ試料を透過電子顕微鏡で観察すると、いわゆる束状の lath 構造をもった微細下部構造を示し、1100°C で溶体化したものは薄い層状をなし 800°C で溶体化したものは形に多少凹凸ができる。

隣り合った2つの laths の間のまつすぐな境界は近似的に

$$(111)_{a_1} // (100)_{a_2}, \langle 011 \rangle_{a_1} // \langle 011 \rangle_{a_2}$$

なる関係の coincidence をもった亜結晶粒界であることがわかった (Fig. 1)。

この点について SPEICH ら⁴⁾はすでに Fe-16%Ni合金で

$$(110)_{a_1} // (113)_{a_2}, [\bar{1}10]_{a_1} // [\bar{1}10]_{a_2}$$

なる双晶関係からわずかずれた別の関係を報告している。

硬さ-時効時間曲線は溶体化焼入温度が高くなるとNC系、CN系ともに時効が遅れ、最高硬さも上昇する傾向が見られたが、最高硬さの上昇はとくに Cr を多く含む CN系において顕著に見られた。

Nb を含むものは最高の時効硬度を得るのに 1100°C のような高いオーステナイト化温度が必要である。

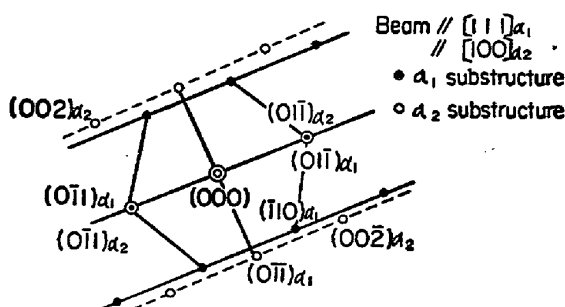


Fig. 1. Orientation relationship between two neighbored martensite laths. (CN1, at 1100°C annealed)

時効硬化添加元素を含まないベース材 (NC-1, CN-1) についても2段の山をもつかなりの硬化現象を示し、その硬さも溶体化温度が高くなると上るようである。

3.2 成分と下部微細構造の違いの時効挙動への影響について

すでに Cr を多く含む CN系において深冷処理をほどこすと、通常の溶体化後空冷したものにとくらべかなりの硬度上昇が見られ、このような試料を透過電顕で観察すると、lathの中に双晶あるいは双晶状の層状部が多く見られることを報告した (Photo. 1)。この現象は、この種

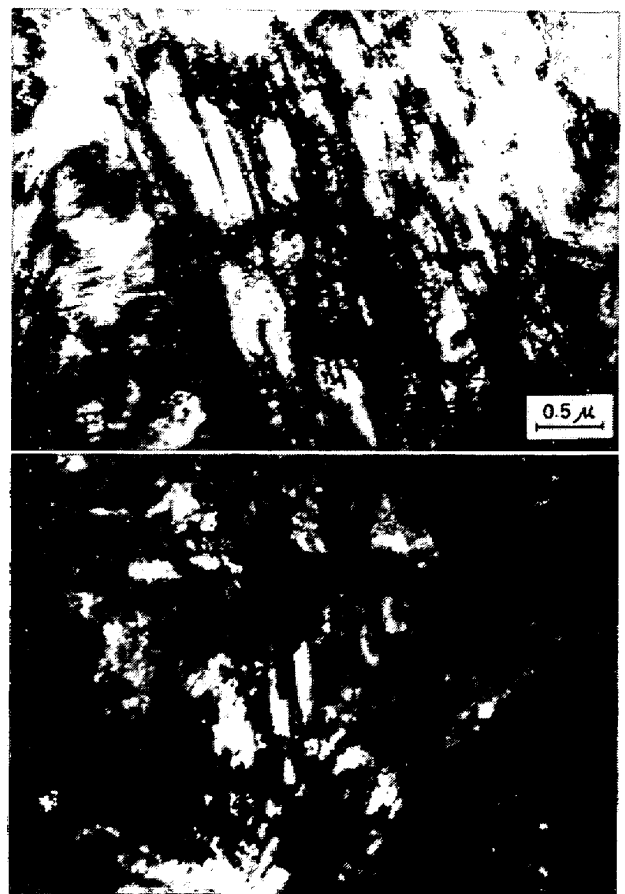


Photo. 1. Thin-foil electron micrograph of CN2, as subzero quenched. $\times 35000$ (3/5)

の合金でしばしば見られるマルテンサイトの恒温変態が急激な深冷焼入れによつて低温まで引延ばされたからであろうと解釈され、2種のマトリックスの積層欠陥エネルギーの違いにより、CN系だけにこのような lath 中のサブセルが形成されたものと考えられる。

成分の違いが時効挙動におよぼす影響をみる場合、当然このような下部構造中の微細構造の影響をも考察しなくてはならないのであるが、詳しい検討は今後の課題として今回は主に NC-1, NC-4, NC-5 および CN-4, CN-5 を中心に、その時効過程を硬度、電気抵抗および電子顕微鏡で追つた結果を報告する。

Fig. 2 ~ 5 は 450°C および 500°C における硬度-時効時間曲線である。(この場合深冷処理は行なっていない)。これらの曲線から Ni を Cr で置換すると時効硬化とオーステナイトの逆変態を遅らせる効果が明らかに認められた。Fig. 6 は 1050°C で 30 min 溶体化した後水冷し直ちに深冷処理を行なつたものを 500°C で時効させた電気抵抗-時効時間曲線である。縦軸に深冷処理のままの電気抵抗を 100 としてその変化を示してある。

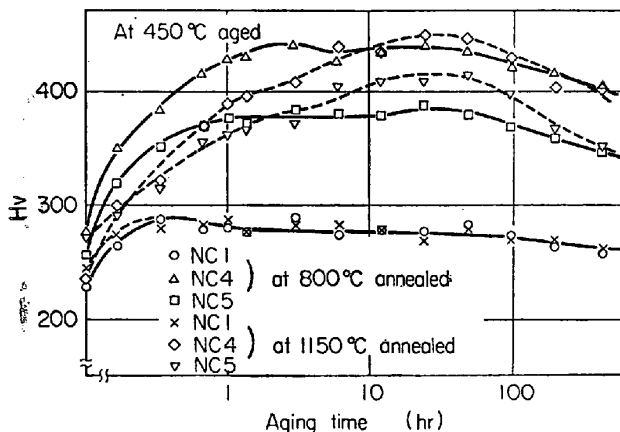


Fig. 2. Change of hardness of NC-series, aged at 450°C.

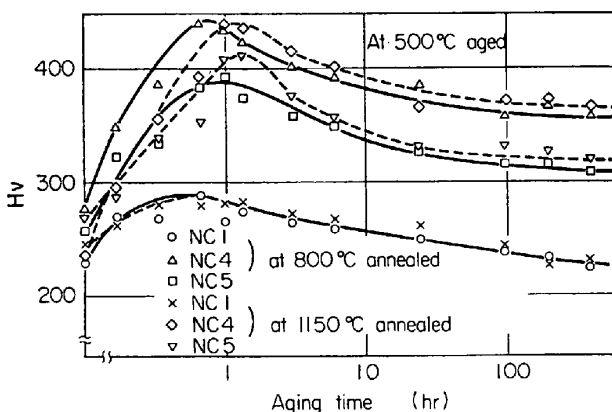


Fig. 3. Change of hardness of NC-series, aged at 500°C.

Fig. 7 は同じ試料を各温度で 20 min 保持した isochronal な電気抵抗-時効温度曲線である。(電気抵抗はいずれも室温で測定した)。

一般にこの種の合金の時効過程は

第1段階 すなわち焼入れによつて生じた高密度の転

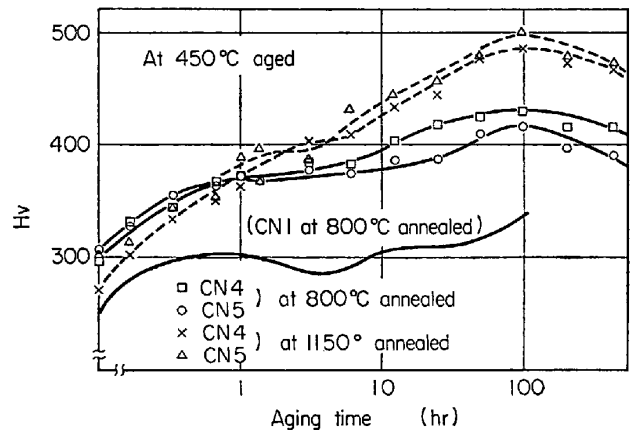


Fig. 4. Change of hardness of CN-series, aged at 450°C.

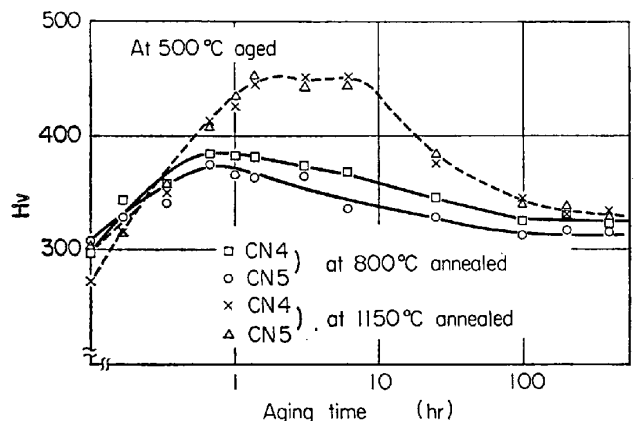


Fig. 5. Change of hardness of CN-series, aged at 500°C.

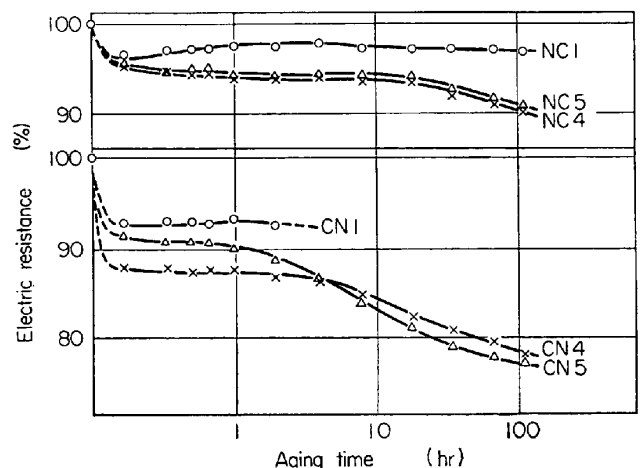


Fig. 6. Change of electric resistance by 500°C isothermal aging.

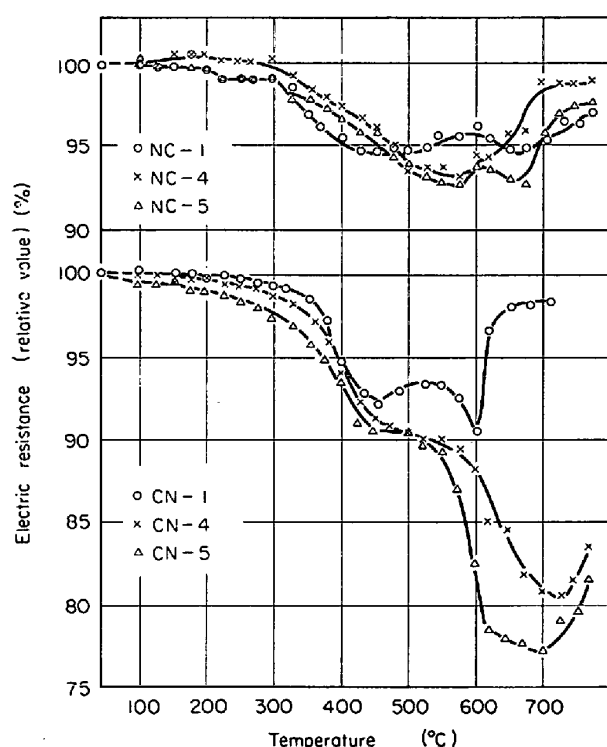


Fig. 7. Change of electric resistance by isochronal aging. (at 1050°C annealed)

位の移動と同じく焼入れによつて生じた内部歪の回復の段階

第2段階 すなわち侵入型原子と格子欠陥との相互作用, そして置換型原子のそれら欠陥を通しての拡散および溶質合金元素の短範囲(あるいは長範囲)のオーダリングあるいはクラスタリングの段階

第3段階 すなわち金属間化合物の析出および逆変態オーステナイトの形成の段階

を経ると考えられる。具体的にどの段階が何°C位に相当するかを明確に区別していうことはできないが, Fig. 7は上のような素過程が順次に(当然重なり合つて)進行する様子を示しているものと考えられる。

Fig. 2~5, Fig. 6に見られる450°, 500°Cにおける短時間での硬度上昇および抵抗減少はFig. 7における初めの3つの素過程が潜伏期なし³⁾に生じているものだということが考えられる。時効初期における試料を透過電顕で観察すると, 450°Cで数min間の時効状態では応力場における像が下部構造の中に見られる。

Fig. 3およびFig. 4とFig. 7を比較すると, 最高硬度は析出の前駆段階に生じていることがわかる。Nb, Ti, BeなどのNiあるいはFeとの析出前駆段階における硬化現象は本質的にはそれぞれ別の機構で生じると考えられるが, これらの強化の割合はNb, Ti, Beの順に著しく上昇することはすでに報告した³⁾。

Fig. 4において, 析出添加元素を含まないCN-1が長時間の後もかなりの硬度上昇を示すことやFig. 7における500°C付近の抵抗上昇の山は短範囲の規則格子の生成によるのではないかと考えられる²⁾が, 今のところ確認していない。

最高硬度に相当する時効を行なつたものを透過電顕でみると, マトリックスにはまだかなりの高い密度の転位や歪場を残している。Photo. 2はNC-4を500°Cで1hr時効したもので, 明瞭でない点状のものは析出の前段階あるいは初期段階の様子を示していると思われる。(電顕観察用試料はすべて1050°Cで30min溶体化し水冷後直ちに深冷処理を行なつた)

Fig. 6およびFig. 7において, CN系はNC系にくらべ2倍も抵抗が変化すること, CN系に見られる2段目の大きな抵抗減少がNC系には見られないことは, 両系の硬度-時効時間曲線の形にかなりの相異が見られることとともに, NC系とCN系とでは時効における

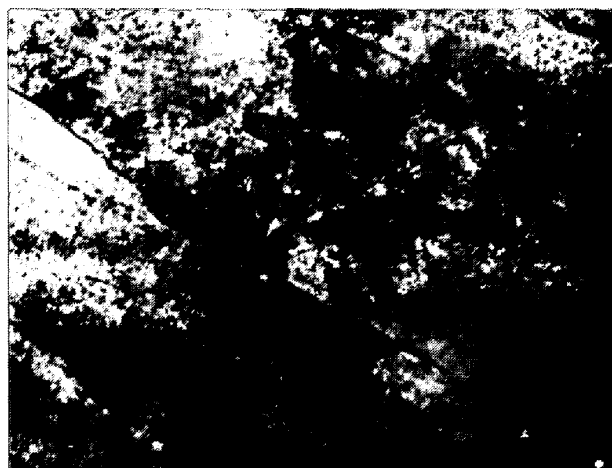


Photo. 2. Thin-foil electron micrograph of NC4, aged for 1hr at 500°C. $\times 50000$ (1/2)



Photo. 3. Thin-foil electron micrograph of NC4, aged for 96hr at 50°C. $\times 40000$ (1/2)

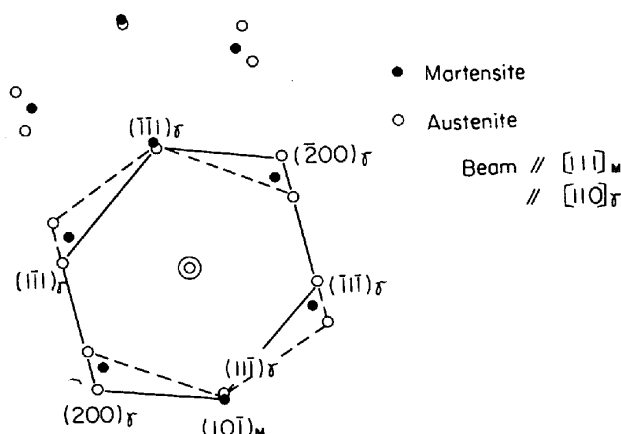


Fig. 8. Orientation relationship between martensite and reverted austenite.

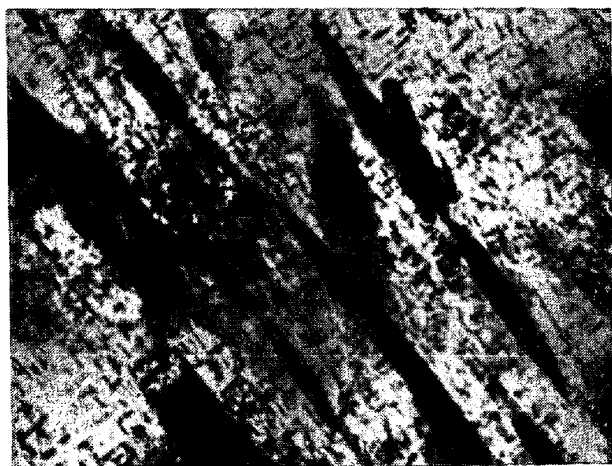


Photo. 4. Thin-foil electron micrograph of CN4, aged for 96hr at 500°C. $\times 50000$ (1/2)



Photo. 5. Thin-foil electron micrograph of NC1, aged for 150 hr at 500°C. $\times 50000$ (1/2)

各素過程の生じる時期およびそれらの重なり具合が異なることによるものと考えられる。オーステナイトの逆変態について見ると、デイレレーションによる結果あるいは硬度-時効時間曲線、抵抗-時効温度曲線が示している

ように、Ni の多い NC 系のほうがオーステナイトの発生が容易であり、また透過電顕観察によるとオーステナイトの析出の挙動が両系でまったく異なっている。このことから判断して、Cr を多く含む CN 系では拡散すべき Ni 量が少ないことおよびマトリックス内での核生成に適した場所が少ないことなどが考えられる。Photo. 3, 4 はそれぞれ NC-4, CN-4 を 500°C で 96hr 時効したもので、NC-4 ではオーステナイトが Widmanstätten 状に析出し、同定の結果 b.c.c. のマトリックスと Kurdjumov-Sacks の関係を持つていることが確かめられた (Fig. 8)。CN-4 では NC-4 に見られるオーステナイトよりマッシュな lath 境界に発達している。

析出物について、この種の合金における析出前駆段階のクラスターをも含めて微細析出についての同定は行なっていないが、析出添加元素は焼入れ組織の回復、オーステナイトの逆変態を遅らせるという効果をもっていることは確かである。

Photo. 5 は NC 系で析出添加元素を含まぬ NC-1 を 500°C で 150hr 時効したもので、同時間時効させた析出添加元素を含む NC-4, NC-5 とくらべ回復が著しく進んでおり、オーステナイトの析出は連続的形態をとらずマッシュである。

4. 結 論

以上、Ti および Nb を析出硬化添加元素として加えた Fe-16%Ni-3Cr, Fe-8%Ni-14%Cr についてその時効挙動がマトリックスの違いによりどのように異なるかを主に述べたが、要点を記すと

1) 溶体化処理温度を変えるとマルテンサイトの微細下部構造に、ある種の違いが観察された。

溶体化処理温度が高くなると単純な lath 境界を生じ、境界は近似的に

$$(111)_{a_1} // (100)_{a_2}, \langle 011 \rangle_{a_1} // \langle 011 \rangle_{a_2}$$

なる関係の coincidence をもった結晶粒界であることがわかった。

2) 溶体化処理温度を高くすると一般に時効が遅れ、Nb を含むものでは最高硬さが上昇する。

3) Cr を多く含むマトリックスでは時効過程が遅れ、深冷焼入れを行なうと強度が上昇する傾向が見られた。これは深冷焼入れによつて生じた lath 中のサブセル構造によるものと考えられ、高 Ni マトリックスより積層欠陥エネルギーの低いことが一因であろう。

4) Ni を多く含むマトリックスでは逆変態オーステナイトが Widmanstätten 状に析出し、Cr を多く含むマトリックスではかなりマッシュなオーステナイトが見ら

れる。

文 献

- 1) S. FLOREEN: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1429
- 2) E. UNDERWOOD, et al.: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 648
- 3) 荒木, 佐川, 増井: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 890
- 4) G. R. SPEICH and P. R. SWAN: J. Iron Steel

Inst., 203 (1965), p. 483

- 5) R. E. MINER, et al.: Trans. AIME, 236(1966), p. 1565
- 6) R. F. DECKER, et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 58
- 7) 田中, 鈴木, 小村: 日本金属学会誌, 31 (1967) 8, p. 1016

304 および 316 型鋼の長時間時効後の組織 および機械的性質の変化*

耳野 亨**・木下和久**・篠田隆之**・峯岸 功**

Changes of Microstructures and Mechanical Properties of Types 304 and 316 Austenitic Steels after Long Aging

Tohru MIMINO, Kazuhisa KINOSHITA,

Takayuki SHINODA and Isao MINEGISHI

Synopsis:

18-8 series stainless steels, which being used widely for big boiler plants recently, reveal some changes of mechanical properties during their use at high temperatures, resulting from the change of structures, i. e., precipitation of carbide particles and their coalescence.

Types 304 and 316 stainless steels were aged for up to 10,000 hr at approximate service temperature in use of 650°C. The changes of structure, especially, the changes of observed shapes of precipitated carbides, were examined by optical and electron microscopies and those of mechanical properties were also investigated.

As results, there was no major change in microstructures of type 304L steel having carbide precipitates coalescing on the grain boundaries after aging for 10,000 hr. But much carbide precipitates which have many shapes were observed on grain boundaries and also within grains of type 304H steel. The Charpy impact values of both steels became lower.

The carbides precipitated mainly on grain boundaries of type 316H steel and had many shapes for example hexagonal plate-like and needle-like.

(Received 16 Nov. 1967)

1. 緒 言

近年、ボイラープラントの大型化、高温高压化とともに、超臨界圧ボイラーが出現し、その蒸気条件は、538°C、246 kg/cm² にまで高められてきた。したがって、それに使用される材料も高温で強度のすぐれた鋼が要求され、現在 18-8 系オーステナイトステンレス鋼が高温でとくに高強度を要する部分、たとえば過熱器管および主蒸気管に使用されている。この種の鋼は使用前は均一なオーステナイト相を呈しているが、高温で使用する

にしたがって組織変化を起こし、とくに炭化物の析出が起こる。そしてあるときはその析出炭化物によつて高温での機械的性質が高められ、あるときは析出炭化物が凝集し塊状になつて鋼の高温での強度が弱められることがある。

18-8 系オーステナイトステンレス鋼の高温時効によ

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年11月16日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所